

Abstract

PURPOSE: To easily form fine patterns having a high aspect ratio by successively coating a substrate with upper layer films consisting of a homopolymer of a specific silicone-containing monomer and a high polymer, irradiating the two-layered films with electromagnetic radiations of $\leq 300\text{nm}$ wavelength in the form of patterns and transferring the upper layer patterns to a lower layer film by executing an anisotropic etching.

CONSTITUTION: The surface of the substrate is successively coated with the lower layer film consisting of an organized high polymer and the upper layer film consisting of one or ≥ 2 kinds of the high polymers selected from the homopolymer of the silicone-containing monomer expressed by formula I and the copolymers between the different monomers and these two-layered films are irradiated with the electromagnetic radiations of $\leq 300\text{nm}$ wavelength in the form of patterns to form the upper layer patterns. The lower layer film is then selectively anisotropically etched by a reactive ion etching method using gaseous oxygen with the upper layer mask as a mask, by which the upper layer patterns are transferred to the lower layer film. In the equation, $R<1>$ denotes CH_3 , Cl , F , alkyl group containing ≥ 1 Si atoms; $R<2>$ denotes an alkyl group containing ≥ 1 Si atoms; halogenated alkyl group containing ≥ 1 Si, etc. The fine patterns having the high aspect ratio are easily obtained in this way.

⑪ 公開特許公報(A) 平2-293850

⑫ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)12月5日

G 03 F 7/075
7/26
H 01 L 21/0275 1 1
5 1 17124-2H
7124-2H

2104-5F H 01 L 21/30 3 6 1 S

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 パターン形成方法

⑮ 特 願 平1-115477

⑯ 出 願 平1(1989)5月9日

⑰ 発 明 者 多 田 宰 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合
研究所内⑱ 発 明 者 熊 谷 明 敏 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合
研究所内⑲ 発 明 者 後 河 内 透 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合
研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉑ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外3名

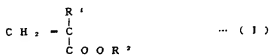
明 細 書

1. 発明の名称

パターン形成方法

2. 特許請求の範囲

基板上に有機高分子からなる下層膜及び下記一般式(1)にて表されるシリコン含有モノマの単独重合体、異なるモノマ間の共重合体から選ばれる1種又は2以上の高分子からなる上層膜を順次被覆する工程と、この二層膜に波長300nm以下の電磁放射線をパターン状に照射し、照射された上層膜部分を選択的に除去して微細な上層パターンを形成する工程と、この上層パターンをマスクとして酸素ガスによる反応性イオンエッチング法により下層膜を選択的に異方性エッチングして上層パターンを下層膜に転写する工程とを具備したことを特徴とするパターン形成方法。

但し、式中のR¹はCH₃、C₂H₅、F、1つ以上

のSi原子を含むアルキル基、又はSi(R³)、[R³:水素、アルキル基]、R²は1つ以上のSi原子を含むアルキル基、1つ以上のSi原子を含むハロゲン化アルキル基、1つ以上のSi原子及びO原子を含むアルキル基、又はSi(R⁴)、[R⁴:水素、アルキル基]を示す。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、半導体装置、マスク等の製造工程に適用されるパターン形成方法に関するものである。

(従来の技術)

高密度集積回路、高速半導体素子、光部品等の製造に際しては、微細加工技術として主に波長が430～248nmの光によるリソグラフィ技術が採用されている。かかるリソグラフィ技術は、基板上に単層又は多層のレジスト膜を形成し、このレジスト膜に光を選択的に照射する露光を行なった

後、水溶液又は有機溶媒を用いて現像処理及びリンス処理を施すという湿式処理によってレジストパターンを形成する方法である。なお、多層レジスト膜の場合には上層パターンをマスクとして下層レジスト膜を更に酸素ガスによる反応性イオンエッチング(RIE)法を用いてエッチングして上層パターンを下層レジスト膜に転写する方法が行われる。

しかしながら、上述したリソグラフィ技術では現像又はリンス工程において水溶液や有機溶媒を使用する湿式処理が不可欠であるため、現像液の温度、組成及び現像時間等のプロセス条件を厳密に制御しなければならない。また、現像液中のダストによる欠陥が生じ易いため、現像液のダストレベルも相当厳密に制御する必要がある。その結果、パターン形成工程が極めて複雑になり、しかも欠陥が発生し易いという問題があった。

また、半導体デバイス等の微細化に伴い、より短波長の光がリソグラフィ光源として使用される傾向にあるが、200nm以下の波長になるとレジス

トの吸収が大きくなり、通常の方式によるパターン形成が困難となる。

このようなことから、湿式の現像工程を省略するリソグラフィ技術として例えばポリメチルメタクリレート(PMMA)を短波長のエキシマレーザでパターン状に照射し、レジストの照射部分を直接除去してパターン形成を行なう方法がR.Srinivasan and V.Wayne-Banton Appl.Phys.Lett. 41, 578 (1982)に報告されている。しかしながら、かかる方法ではPMMAレジストをかなり薄膜化しなければサブミクロン水準の微細パターンを形成できないため、高密度集積回路の微細加工に必要な高アスペクト比の微細パターンの形成が困難であった。こうしたことから、前記PMMAレジストを多層レジストプロセスの上層レジストとして利用して高アスペクト比のパターンを形成することが考えられる。しかしながら、該PMMAレジストは耐酸素RIE性を有さないため、該PMMAの上層パターンをマスクとして下層レジストを酸素RIE法でエッチング、転写

することができず、実質的に二層レジストプロセスに適用できない。また、中間層を用いる三層レジストの上層として用いられれば、工程が二層レジストよりさらに複雑になる。

(発明が解決しようとする課題)

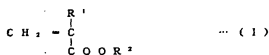
本発明は、上記従来の課題を解決するためになされたもので、湿式の現像工程を省略した二層レジストのドライプロセスによって容易に高アスペクト比の微細パターンを形成し得るパターン形成方法を提供しようとするものである。

(発明の構成)

(課題を解決するための手段)

本発明は、基板上に有機高分子からなる下層膜及び下記一般式(Ⅰ)にて表されるシリコン含有モノマの単独重合体、異なるモノマ間の共重合体から選ばれる1種又は2以上の高分子からなる上層膜を順次被覆する工程と、この二層膜に波長300nm以下の電磁放射線をパターン状に照射し、照射された上層膜部分を選択的に除去して微細な上層パターンを形成する工程と、この上層パター

ンをマスクとして酸素ガスによる反応性イオンエッチング法により下層膜を選択的に異方性エッチングして上層パターンを下層膜に転写する工程とを具備したことを特徴とするパターン形成方法である。



但し、式中の R^1 は CH_3 、 C_2H_5 、 F 、1つ以上の Si 原子を含むアルキル基、又は $\text{Si}(\text{R}^3)_3$ 、 $[\text{R}^3]$ ；水素、アルキル基、 R^2 は1つ以上の Si 原子を含むアルキル基、1つ以上の Si 原子を含むハロゲン化アルキル基、1つ以上の Si 原子及び O 原子を含むアルキル基、又は $\text{Si}(\text{R}^4)_4$ 、 $[\text{R}^4]$ ；水素、アルキル基を示す。

上記基板としては、例えば不純物をドーブしたシリコン基板単独、又はこのシリコン基板を母材として酸化シリコン膜を介して多結晶シリコン膜や Al 、 Mo などの金属膜を被覆したものなどの

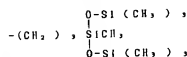
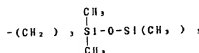
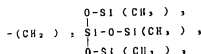
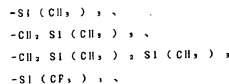
半導体基板、ガリウム砒素などの化合物半導体基板、透明ガラス板上にクロム酸や酸化クロム酸を単独もしくは積層して被覆したマスク基板等を挙げることができる。

上記下層膜の形成に用いられる有機高分子は、Si、Ge、Sn、Fe等の金属原子を含まない通常の有機高分子である。具体的には、東京応化社製のOFPR-800、シャプレー社製のWP-2400などのノボラック系のフォトレジスト、又はポリスチレン、ポリビニルトルエン、クロロメチル化ポリスチレン、ポリアリルスチレン、ポリクロロスチレン、塩素化ポリスチレン、塩素化ポリビニルトルエン、塩素化ポリジメチルスチレン、ポリビニルフェノール、ポリイソプロペニルフェノールなどのスチレン系高分子を主成分とするもの、或いはポリイミド、ポリビニルナフタレン、クロロメチル化ポリビニルナフタレン、ポリビニルピリジン、ポリビニルカルバゾールなどのポリマーを主成分とする高分子等を挙げることができる。

上記一般式(1)のシリコン含有モノマに導入

される R^1 としては、例えば $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、等を挙げることができる。

上記一般式(1)のシリコン含有モノマに導入される R^2 としては、例えば



等を挙げることができる。

上記一般式(1)にて表されるシリコン含有モノマの単独重合体、異なるモノマ間の共重合体に

おけるシリコン含有率については、シリコン含有率が低く過ぎると、上層パターンをマスクとして下層膜のエッチングを行う時に上層膜が酸素プラズマに対して十分な耐性を持たせなくなることから、7重量%以上にすることが好ましい。

上記波長300nm以下の電磁放射線としては、例えばKrFエキシマレーザ(波長248nm)、ArFエキシマレーザ(波長193nm)又はシンクロトロン放射光から得られる波長50~200nmの真空紫外線、或いは波長5~50Åの軟X線等を挙げることができる。

(作用)

本発明によれば、特定の高分子により上層膜を形成する二層レジストプロセスを採用することによって湿式の現像処理工程を省略でき、かつかなり短波長の光源でも高アスペクト比の微細なレジストパターンの形成が可能となる。

即ち、上記一般式(1)で表されるシリコン含有モノマの単独重合体、異なるモノマ間の共重合体から選ばれる1種又は2種以上の高分子を、有

機高分子からなる下層膜上に通常のレジスト膜(1~1.5 μm)よりもかなり薄膜化(厚さ0.1~0.5 μm)とした状態で上層膜として形成するため、波長300nm以下の電磁放射線の選択的な照射によって、照射部分が選択的に除去されて容易にサブミクロン水準の微細かつ耐酸素RIE性に優れた上層パターンを形成できる。その結果、該上層パターンをマスクとして下層薄膜を酸素ガスによるRIE法で異方性エッチングを行なうことによって上層パターンを下層膜に忠実に転写できるため、現像処理工程を省略したプロセスで、しかも解像能力の高い波長光源を使用して高アスペクト比の微細パターンの形成が可能となる。また、こうした高アスペクト比のパターンをマスクとして露出する基板部分を任意のエッチング法でエッチングすることによって、基板に高密度のパターンを形成できる。

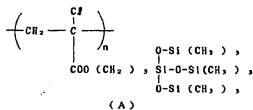
(実施例)

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

実施例 1

まず、多結晶シリコン基板上に東京応化社製の OFPR-800 を $1.5 \mu\text{m}$ の膜厚で塗布した後、 200°C 、1 時間加熱処理して下層レジスト膜を形成した。つづいて、この下層レジスト膜上にポリトリメチルシリルメチル α -クロロアクリレート を $0.5 \mu\text{m}$ の膜厚で塗布した後、 190°C 、30 分間加熱処理して上層レジスト膜を被覆し、二層レジスト膜を形成した。ひきつづき、波長 193nm の ArF エキシマレーザを光源とする縮小投影露光装置によって、パルス当り $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照度でパルスを 5 回、上層レジスト膜にパターン状に照射し、該上層レジスト膜の照射部分を選択的に除去した。これによって、湿式の現像処理工程を行なうことなくシリコン原子を含むサブミクロンの微細な上層パターンが形成された。

次いで、上層パターンをマスクとして酸素ガスによる RIE 法 (RF 出力: 100W 、圧力: 5mTorr 、酸素ガス流量 40sccm) で下層レジスト膜を 18 分間異方性エッチングを行なった。この時、



次いで、波長 193nm の ArF エキシマレーザを光源とする縮小投影露光装置によって、パルス当り $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照度でパルスを 7 回、上層レジスト膜にパターン状に照射し、該上層レジスト膜の照射部分を選択的に除去した。これによって、湿式の現像処理工程を行なうことなくシリコン原子を含むサブミクロンの微細な上層パターンが形成された。

次いで、上層パターンをマスクとして実施例 1 と同様に酸素ガスによる RIE 法で下層レジスト膜を異方性エッチングを行なった。その結果、上層パターンが下層レジスト膜に忠実に転写されて高アスペクト比の微細レジストパターンが形成された。

上層パターンはシリコンを含有する高分子からなり、耐酸素 RIE 性に優れているため、該パターンが下層レジスト膜に忠実に転写されて高アスペクト比の微細レジストパターンが形成された。

その後、前記二層のレジストパターンをマスクとして露出する多結晶シリコン基板を四塩化炭素ガスによる RIE 法でエッチングしたところ、該基板表面にサブミクロン水準の高密度のパターン (蝕刻パターン) を転写できた。

実施例 2

まず、 SiO_2 基板上に東京応化社製の OFPR-800 を $1.5 \mu\text{m}$ の膜厚で塗布した後、 200°C 、1 時間加熱処理して下層レジスト膜を形成し、更にこの下層レジスト膜上に厚さ $0.3 \mu\text{m}$ の下記構造式 (A) の上層レジスト膜を被覆し、二層レジスト膜を形成した。

【発明の効果】

以上詳述した如く、本発明によれば一般式 (1) で示されるシリコン含有モノマの単独重合体、異なるモノマ間の共重合体から選ばれる 1 種又は 2 以上の高分子により上層膜を形成する二層レジストプロセスを採用することによって、欠陥が発生し易い湿式の現像処理工程を省略でき、かつ波長 300nm 以下の短波長光源でも高アスペクト比の微細なパターンを形成でき、ひいては高密度半導体装置などの微細加工工程に有効に適用できる等顕著な効果を奏する。

出願人代理人 井理士 鈴江武彦